

## حذف آلاینده دی‌اکسید گوگرد از گازهای احتراق از طریق واکنش کاتالیستی و تبدیل آن به گوگرد

سید ابراهیم موسوی<sup>۱</sup>، حسن پهلوانزاده<sup>۲\*</sup>، مسعود خانی<sup>۲</sup>، حبیب آل ابراهیم<sup>۴</sup> و عباس مظفری<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، se.mousavi@modares.ac.ir

۲- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، pahlavzh@modares.ac.ir

۳- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، m.khani.kroudi@gmail.com

۴- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، alebrm@aut.ac.ir

۵- کارشناس ارشد، مهندسی بهداشت حرفه‌ای، واحد تحقیق و توسعه، شرکت مس سرچشمه، کرمان، mozaffari\_a@nicico.com

\* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۲۷، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۳/۲۶، پذیرش: ۹۷/۳/۲۸)

**چکیده:** در این تحقیق، روش جدید برای حذف کاتالیستی دی‌اکسید گوگرد از گازهای حاصل از احتراق بررسی شد. آلومینا، آلومینا-مس و آلومینا-مولیبدن به‌عنوان کاتالیست برای واکنش دی‌اکسید گوگرد با متان و تبدیل آن به محصول مناسب سولفور آزمایش شد و نتایج آن‌ها از لحاظ میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری با یکدیگر مقایسه شد. تاثیر دما، نسبت خوراک ورودی ( $SO_2/CH_4$ ) و طول عمر کاتالیست بررسی شد. بررسی تاثیر دما در محدوده ۵۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد واکنش به‌شدت وابسته به دماست. عملکرد کاتالیست‌های با مس و مولیبدن نسبت به کاتالیست آلومینا به‌شدت بهبود پیدا کرد و در بین همه کاتالیست‌ها، کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) بهترین عملکرد را هم از نظر میزان تبدیل و هم انتخاب‌پذیری از خود نشان داد. این کاتالیست در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌میزان تبدیل ۹۹/۵ درصد و انتخاب‌پذیری بیش از ۹۹/۵ درصد رسید. تاثیر نسبت خوراک  $SO_2/CH_4$  از ۱ تا ۳ بررسی و مشاهده شد که بهترین عملکرد کاتالیست‌ها در نسبت خوراک برابر مقدار استوکیومتری یعنی ۲ است. همچنین، بررسی طول عمر کاتالیست نشان داد کاتالیست‌ها در زمان ۵ ساعت پایداری بسیار مناسبی برای واکنش دارند.

**کلیدواژگان:** حذف دی‌اکسید گوگرد از گازهای احتراق، کاهش کاتالیستی  $SO_2$ ، آلومینا-مس، آلومینا-مولیبدن، نانوذرات فلز روی آلومینا

### مقدمه

در حال حاضر، آلودگی هوا یکی از مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیستی کشورهای صنعتی و در حال توسعه است، زیرا این عامل به‌صورت مستقیم روی سلامتی انسان‌ها تاثیر می‌گذارد. در حالی که شاید بتوان از تماس انسان‌ها با آب و خاک آلوده جلوگیری کرد، ولی، در حال حاضر، روشی برای جلوگیری از تنفس کردن هوای آلوده توسط انسان‌ها وجود ندارد. دی‌اکسید گوگرد یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های هوا و از عوامل اصلی ایجاد باران اسیدی است. دی‌اکسید گوگرد اثرات جدی بر سلامت انسان و سایر جانداران دارد و باعث کاهش بهره‌وری کشاورزی، افزایش مرگ‌ومیر آبزیان به‌دلیل کاهش pH رودخانه‌ها و ایجاد بسیاری از مشکلات خطرناک زیست‌محیطی دیگر می‌شود. با توجه به مشکلات گسترده این گاز آلاینده، توسعه روش‌های مناسب برای جلوگیری از ورود این گاز به اتمسفر گریزناپذیر است. مهم‌ترین عامل تولیدکننده گاز دی‌اکسید گوگرد مصرف‌کنندگان سوخت‌های فسیلی‌اند که مقادیر زیادی از این گازها را وارد محیط‌زیست می‌کنند. در کشور ایران نیز، به‌دلیل وجود منابع و

ذخایر بزرگ نفت و گاز، صنایع عظیم متالورژی (از جمله مس، روی و ...) و غیره، دی‌اکسیدگوگرد به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مشکلات آلودگی هوای کشور مطرح است. به‌طور مثال، مصرف سوخت مازوت در فصل زمستان باعث تولید حجم زیاد دی‌اکسیدگوگرد در نیروگاه‌های کشور شده و این امر از عوامل مهم آلودگی شدید شهرهای بزرگ کشور است. بنابراین، توسعه روش‌های مناسب برای حذف این آلاینده از گازهای ناشی از احتراق سوخت امری ضروری است. روش‌های حذف آلاینده دی‌اکسیدگوگرد به‌صورت کلی به دو روش یکبارمصرف و روش قابل‌بازیابی تقسیم‌بندی می‌شود [۱].

روش جذب با ترکیبات آهک مهم‌ترین روش یکبارمصرف صنعتی برای حذف آلاینده دی‌اکسیدگوگرد است، که این روش مشکل بزرگ باقی‌ماندن زباله‌های نامناسب در انتهای فرایند را دارد. یکی از روش‌های قابل‌بازیابی، که به‌تازگی برای حذف دی‌اکسیدگوگرد مطرح شده است، تبدیل این گاز خطرناک به محصول صنعتی و پرباربرد گوگرد است. در این تحقیق، تبدیل دی‌اکسیدگوگرد به گوگرد در واکنش کاتالیستی با متان بررسی شد. زیرا، این روش، نه‌تنها این آلاینده را حذف می‌کند و از مشکلات ناشی از آن جلوگیری می‌کند، بلکه آن را تبدیل به محصول صنعتی با کاربرد های فراوان می‌کند. این روش، با توجه به مزیت مهم آن در تبدیل این آلاینده به محصول صنعتی، برای بسیاری از صنایع بزرگ کشور می‌تواند بهترین روش برای کنترل آلاینده دی‌اکسید گوگرد باشد.

واکنش‌دهنده‌های مونوکسیدکربن [۳،۲]، متان و هیدروژن [۵،۴] مهم‌ترین واکنش‌دهنده‌هایی‌اند که برای حذف دی‌اکسیدگوگرد استفاده شده‌اند، ولی کربن [۶] و گاز سنتز [۷] نیز، برای این هدف استفاده شده‌اند. واکنش دی‌اکسیدگوگرد با مونوکسیدکربن، متان و هیدروژن به‌صورت زیر است:



در این تحقیق، احیاکننده‌ای که برای حذف آلاینده دی‌اکسیدگوگرد انتخاب شده متان است، که با توجه به ذخایر عظیم گازی کشور، به‌راحتی و با قیمت ارزان در هر جای کشور در دسترس است و همین امر صنعتی‌کردن طرح را در هر جای کشور امکان‌پذیر می‌سازد.

برای احیای دی‌اکسیدگوگرد با متان کاتالیست‌های متعددی استفاده شده است، که از جمله آن‌ها می‌توان به بوکسیت [۸]، آلومینا [۹-۱۱]، اکسیدها و سولفیدهای فلزی بر روی آلومینا و کربن فعال [۱۲-۱۶] اشاره کرد. همچنین، سولفید فلزات واسطه [۱۷]، کلوخه آهن-منگنز [۱۸] و اکسید کبالت بر روی پایه‌های مختلف [۱۹] از دیگر کاتالیست‌هایی‌اند که برای این واکنش استفاده شده‌اند. کاتالیست‌های اکسیدسربوم هم از جمله کاتالیست‌هایی است که برای این واکنش عملکرد خوبی از خود نشان داده است [۲۰-۲۳].

در این تحقیق، تلاش شد کاتالیست با عملکرد مناسب برای احیای دی‌اکسیدگوگرد با متان سنتز شده و فاکتورهای موثر روی واکنش برای آن مورد بررسی قرار گیرد. در سنتز کاتالیست، بحث صنعتی‌سازی به‌عنوان فاکتور مهم در نظر گرفته شد. به همین دلیل، از آلومینای صنعتی تولید داخل کشور به‌عنوان پایه کاتالیست و همچنین، از فلزات با در نظر گرفتن قیمت و عملکرد مناسب روی کاتالیست استفاده شد تا از لحاظ قیمت نیز، کاتالیست‌ها قابلیت کاربردی و صنعتی‌سازی داشته باشند. با توجه به این نکات، دو فلز مس و مولیبدن برای سنتز کاتالیست انتخاب شد. در این تحقیق، کاتالیست آلومینا، آلومینا-مس در دو ترکیب ۵ درصد و ۱۰ درصد فلز مس و آلومینا-مولیبدن در دو ترکیب ۵ درصد و ۱۰ درصد فلز مولیبدن، به‌روش اشباع‌سازی مرطوب سنتز، مشخصه‌یابی و برای احیای دی‌اکسیدگوگرد به‌گوگرد در واکنش با متان استفاده شدند. عملکرد کاتالیست‌ها هم از نظر میزان حذف دی‌اکسیدگوگرد و هم انتخاب‌پذیری کاتالیست‌ها برای محصول مطلوب در دما ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مقایسه شدند. سپس، برای کاتالیست‌های بهینه، تاثیر تغییر نسبت خوراک ( $\text{SO}_2/\text{CH}_4$ ) بر روی میزان تبدیل و تولید محصولات جانبی و در انتها، پایداری کاتالیست‌ها در آزمایش طول عمر، با توجه به اهمیت این موضع در صنعتی‌سازی، بررسی شدند.

## آزمایش و روش‌ها

### مواد آزمایشگاهی

نیتрат مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) و آمونیوم هپتا مولیبدات ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) به‌عنوان نمک فلزی مس و مولیبدن برای نشان دادن روی پایه از شرکت مرک<sup>۱</sup> خریداری شدند. آلومینای صنعتی گرانول به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده شد. ذکر این نکته لازم است که در حین آزمایش‌ها از آب دیونیزه‌شده استفاده شده است.

### ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست‌ها روش اشباع‌سازی مرطوب استفاده شد [۲۵،۲۴]. محلول نمک فلزات ساخته‌شده و پایه آلومینا را برای مدت زمان مناسب در محلول هم‌زده، سپس مدت ۱۲ ساعت در آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک و در ادامه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره پخت شد. کاتالیست‌ها برای هر کدام از فلزات در دو ترکیب ۵ درصد و ۱۰ درصد وزنی فلز به‌ازای وزن آلومینا ساخته شدند.

### مشخصه‌یابی کاتالیست‌ها

ساختار کاتالیست‌های ساخته‌شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) شرکت Philips PW 1730 با استفاده از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  در محدوده  $2\theta$  از ۱۰ تا ۸۰ درجه بررسی شده است. مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه حفره‌ها و ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن توسط آنالیز BET<sup>۲</sup> با استفاده از دستگاه Autosorb-1MP از شرکت Qantachrome، در دمای ۷۷ درجه کلونین، تعیین شده است.

### آزمایش‌های راکتوری کاتالیست‌ها

برای بررسی عملکرد کاتالیست، سامانه انجام آزمایش‌های واکنش، مطابق شکل ۱، طراحی و ساخته شد. راکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس استیل ضدزنگ استفاده شد. در هر آزمایش مقدار ۱ گرم از کاتالیست‌ها بارگیری شد.

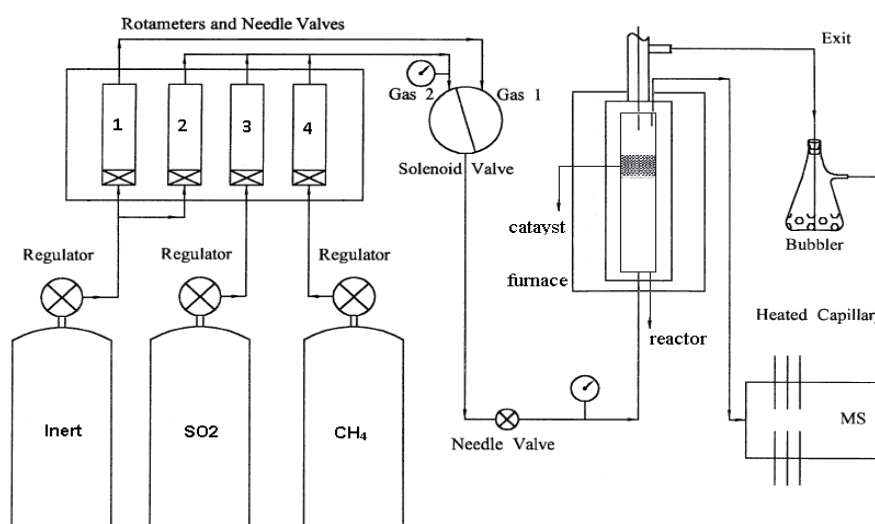


Figure 1- Flow diagram of the reaction test system

شکل ۱- سیستم انجام آزمایش‌های واکنشی

1. Merck Co.  
2. Brunauer, Emmett and Teller

در ابتدا، مسیر با استفاده از گاز ۱ (گاز خنثی) شسته و سپس گاز ۲ (مخلوط دی اکسید گوگرد، متان و گاز خنثی با ترکیب درصد کنترل شده) وارد راکتور می‌شود. دبی گازها با استفاده از دستگاه کنترل دبی جرمی<sup>۳</sup> تنظیم شدند. خروجی گازها با استفاده از دستگاه اسپکترومتری جرمی به صورت هم‌زمان آنالیز می‌شود، که قابلیت آنالیز تا ۱۲ نوع گاز به صورت هم‌زمان را داراست [۲۶].

## بحث و نتایج

### مشخصه‌یابی کاتالیست‌های سنتز شده

الگوهای پراش XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شکل ۲-الف پیک اصلی آلومینا در زاویه  $\theta$  ۲ حدود ۶۷ است، که در شکل با عدد یک مشخص شده است. حال اینکه، این پیک برای کاتالیست‌های با ۵ و ۱۰ درصد مس و مولیبدن مقداری افت دارد، که این افت برای کاتالیست‌های با ۱۰ درصد فلز بیش از ۵ درصد است. از طرف دیگر، برای کاتالیست آلومینا-مس پیک اصلی اکسید مس، که در زاویه  $\theta$  ۲ برابر ۳۵ و ۳۸ اتفاق می‌افتد، دیده می‌شود که با شماره ۲ مشخص شده است و نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز ذرات اکسید مس بر روی آلومیناست (شکل ۲-ب). البته، ذکر این نکته لازم است که این پیک برای آلومینا-مس (۵٪) تحت تاثیر پیک آلومینا مشخص نمی‌شود، در حالی که برای کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) این پیک کاملاً واضح است. برای کاتالیست آلومینا-مولیبدن نیز پیک اصلی اکسید مولیبدن در زاویه  $\theta$  ۲ برابر ۲۴ به خوبی دیده می‌شود، که در شکل با عدد ۳ نشان داده شده است (شکل ۲-د). برای این کاتالیست‌ها نیز پیک مربوط به اکسید مولیبدن در مقدار مولیبدن ۵٪ خیلی ضعیف است، در حالی که برای کاتالیست با ۱۰٪ مولیبدن به خوبی دیده می‌شود و نشان‌دهنده نشست موفق اکسید مولیبدن روی آلومیناست. ذکر این نکته لازم است که در الگوهای پراش XRD مربوط به کاتالیست‌های آلومینا-مس و آلومینا-مولیبدن، همچنان، پیک غالب پیک آلومیناست. چون مقدار فلزات نشاندهنده روی آلومینا زیاد نیست و در ترکیب کاتالیست، همچنان، آلومینا ماده غالب است.

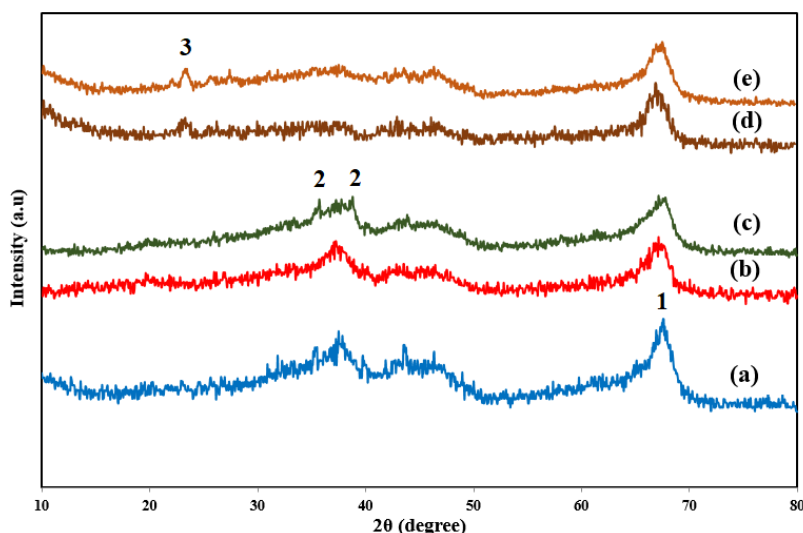


Figure 2- XRD patterns of the alumina (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}(5\%)$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}(10\%)$  (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}(5\%)$  (d) and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}(10\%)$  (e).  
شکل ۲- الگوی پراش XRD برای (الف) الومینا، (ب) آلومینا-مس (۵٪)، (پ) آلومینا-مس (۱۰٪)، (ت) آلومینا-مولیبدن (۵٪)،  
(ث) آلومینا-مولیبدن (۱۰٪)

نمودارهای جذب و دفع ۲۰ نقطه‌ای نیتروژن برای کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است. همچنین، نمودار توزیع اندازه حفره‌ها به روش BJH<sup>۴</sup> برای کاتالیست‌های ساخته شده در شکل ۴ نشان داده شده است. سطح ویژه، حجم کل حفره‌ها و میانگین اندازه حفره‌های به دست آمده از ایزوترم جذب و دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های سنتز شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

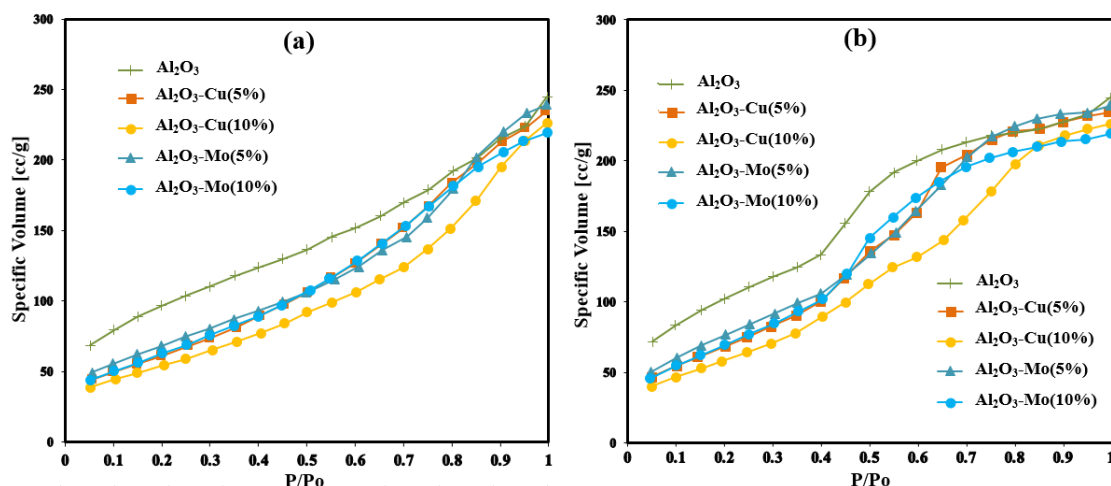


Figure 3- N<sub>2</sub> adsorption (a) and desorption (b) isotherms of synthesized catalysts.

شکل ۳- ایزوترم‌های (الف) جذب و (ب) دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های سنتز شده

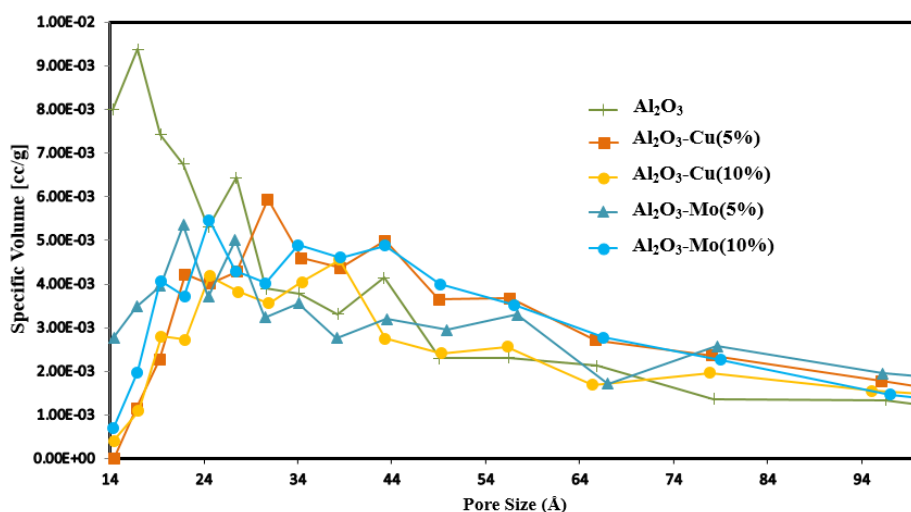


Figure 4- BJH pore size distribution of synthesized catalysts

شکل ۴- نمودار توزیع اندازه حفره‌ها برای کاتالیست‌های مختلف سنتز شده

نمودار ایزوترم جذب و دفع به خوبی نشان می‌دهد که کاتالیست آلومینای خالص بیشترین مقدار جذب نیتروژن را دارد. با افزودن فلزات مس و مولیبدن به پایه آلومینا مقدار جذب نیتروژن در حفره‌های کاتالیست کاهش پیدا می‌کند. این امر به این دلیل است که با افزودن فلزات مس و مولیبدن به پایه آلومینا، نانوذرات فلز به داخل حفره‌های پایه نفوذ می‌کنند و مقداری از حفره‌های پایه توسط نانوذرات فلز کاملاً پر می‌شود. همچنین، قسمتی از حجم بقیه حفره‌ها توسط این نانوذرات اشغال می‌شود.

4. Barrett-Joyner-Halenda

هرچه میزان فلز نشانده شده روی پایه بیشتر باشد، حفره‌های بیشتری از پایه پر می‌شود. این پر شدن حفره‌ها سبب کاهش میزان کل حفره‌ها از  $0.3786 \text{ cm}^3/\text{g}$  برای کاتالیست آلومینای خالص به  $0.3499$  و  $0.3392$  برای کاتالیست‌های آلومینا-مس ( $0.10$ ) و آلومینا-مولیبدن ( $0.10$ ) شده است (جدول ۱).

پر شدن حفره‌ها و تخلخل پایه توسط نانوذرات فلز سبب کاهش سطح ویژه کاتالیست‌های مس و مولیبدن نسبت به پایه آلومینا می‌شود، که در جدول ۱ این کاهش سطح ویژه به خوبی دیده می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رفت، پر شدن حفره‌ها در کاتالیست‌های با مس و مولیبدن و کاهش سطح ویژه سبب کاهش میزان جذب نیتروژن توسط کاتالیست‌ها می‌شود (شکل ۳). همچنین، به سبب پر شدن حفره‌های ریز کاتالیست توسط ذرات فلز، میانگین اندازه حفره‌های کاتالیست افزایش می‌یابد (شکل ۴ و جدول ۱).

جدول ۱- سطح ویژه، حجم کل حفره‌ها و اندازه متوسط حفره‌های اندازه گیری شده برای کاتالیست‌های مختلف سنتز شده

Table 1- BET surface area, total pore volume, and average pore diameter of synthesized catalysts

Catalyst	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Average pore diameter( $\text{\AA}$ )	Total pore volume( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	347.1	43.62	0.3786
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}(5\%)$	237.6	61.10	0.3630
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}(10\%)$	207.8	67.35	0.3499
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}(5\%)$	256.1	57.82	0.3702
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}(10\%)$	245.4	55.28	0.3392

اگرچه افزودن فلزات مس و مولیبدن سبب کاهش سطح ویژه، کاهش حجم ویژه کل حفره‌ها و افزایش میانگین اندازه حفره‌های کاتالیست آلومینا شده است، ولی، از طرف دیگر، نانوذرات مس و مولیبدن روی سطح و داخل حفره‌های کاتالیست به صورت جایگاه‌های فعال کاتالیستی عمل می‌کنند و عملکرد کاتالیزور را برای انجام واکنش دی‌اکسیدگوگرد با متان به خوبی افزایش می‌دهند.

### آزمون‌های راکتوری

واکنش اصلی تبدیل دی‌اکسیدگوگرد به گوگرد در واکنش با متان مطابق رابطه (۲) انجام می‌شود:



شایان ذکر است که گوگرد تولیدشده در این رابطه به فرم‌های  $\text{S}_2$ ،  $\text{S}_4$  و  $\text{S}_8$  نیز هست، ولی، عموماً، به فرم  $\text{S}_2$  تبدیل می‌شود. مهم‌ترین واکنش جانبی که ممکن است در سیستم اتفاق بیفتد مطابق رابطه (۴) انجام می‌شود:



در حالی که واکنش (۲) محصول سولفور تولید می‌کند، واکنش (۴) می‌تواند تولید گاز بسیار سمی  $\text{H}_2\text{S}$  کند، که بسیار خطرناک است. گاز  $\text{H}_2\text{S}$  مهم‌ترین محصول جانبی این فرایند است. به همین دلیل، انتخاب‌پذیری کاتالیست برای محصول مطلوب از عوامل بسیار مهم برای فرایند است. البته، شایان ذکر است که خود  $\text{H}_2\text{S}$  می‌تواند به صورت مستقیم با  $\text{SO}_2$  واکنش داده و تولید محصول سولفور کند.



همان‌طور که ذکر شد، گاز  $\text{H}_2\text{S}$  مهم‌ترین محصول جانبی نامناسب این فرایند است، ولی واکنش‌های جانبی دیگری نیز می‌تواند در فرایند اتفاق افتد و محصولات جانبی دیگری مانند  $\text{COS}$  و  $\text{CS}_2$  تولید کند.



میزان تبدیل دی اکسید گوگرد توسط کسر حجمی دی اکسید گوگرد مطابق رابطه (۱۰) محاسبه می شود.

$$X_{SO_2} = \frac{V_{SO_2 in} - V_{SO_2 out}}{V_{SO_2 in}} * 100 \quad (10)$$

نمودار میزان تبدیل دی اکسید گوگرد برای کاتالیست های مختلف در واکنش با متان در شکل ۵ نشان داده شده است.

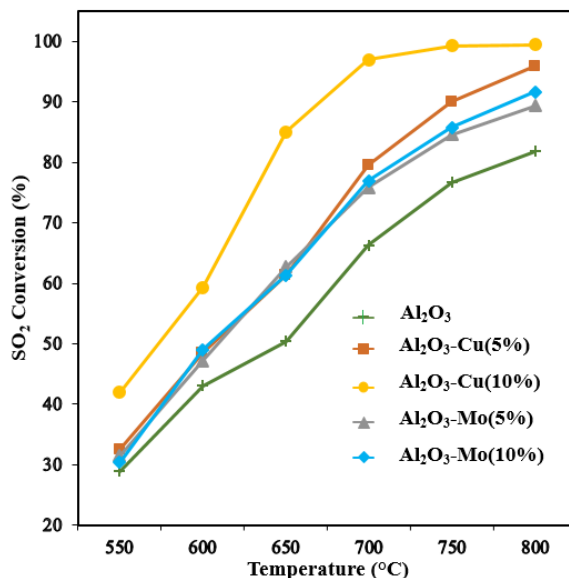


Figure 5- SO<sub>2</sub> conversion as a function of temperature for different catalysts

(Feed compositions: 2% SO<sub>2</sub>, 1%CH<sub>4</sub>, 97%Ar; volumetric flow rate: 3000 mL/h)

شکل ۵- نمودار میزان تبدیل نسبت به دما برای کاتالیست های مختلف (ترکیب درصد خوراک: ۲٪ دی اکسید گوگرد، ۱٪ متان، ۹۷٪ آرگون؛ دبی حجمی جریان: ۳۰۰۰ میلی لیتر بر ساعت)

همان طور که مشاهده می شود، در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد، میزان تبدیل برای دی اکسید گوگرد بسیار پایین است. با افزایش دما، میزان تبدیل برای همه کاتالیست ها به شدت افزایش پیدا می کند. این امر نشان می دهد واکنش به شدت به دما وابسته است. مقایسه عملکرد کاتالیست ها نشان می دهد برای کاتالیست های با مس و مولیبدن میزان تبدیل نسبت به کاتالیست آلومینای خالص افزایش چشمگیری داشته است. این نشان می دهد نشان فلزات مس و مولیبدن تاثیر بسیار مناسبی روی عملکرد کاتالیست برای واکنش داشته است. برای کاتالیست با مولیبدن میزان افزایش تبدیل دی اکسید گوگرد نسبت به کاتالیست با مس کمتر بوده است. از بین دو کاتالیست با مولیبدن ۵ و ۱۰ درصد، کاتالیست با ۱۰ درصد مولیبدن عملکرد بهتری از خود نشان داده است، هرچند افزایش میزان مولیبدن از ۵ به ۱۰ درصد در کاتالیست، تاثیر خیلی زیادی روی کاتالیست نداشته است. برای کاتالیست با مس عملکرد بسیار متفاوت بوده است، به نحوی که کاتالیست با مس عملکرد بسیار بهتری نسبت به کاتالیست با مولیبدن از خود نشان داده است. برای کاتالیست های مس، افزایش میزان مس از ۵ به ۱۰ درصد سبب افزایش چشمگیر فعالیت کاتالیست و بالا رفتن میزان تبدیل دی اکسید گوگرد شده است، که این امر نشان می دهد اکسید مس فلز مناسب تری برای کاتالیزوری واکنش است. در کل، در بین همه کاتالیست ها، کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) بهترین عملکرد را از نظر میزان تبدیل نشان داده است. این کاتالیست در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به تبدیل بیش از ۹۹/۵ درصدی برای دی اکسید گوگرد می رسد و تقریباً دی اکسید گوگرد را به طور کامل حذف می کند.

نمودار میزان محصولات جانبی COS و H<sub>2</sub>S تولید شده در طول انجام واکنش دی اکسید گوگرد با متان برای کاتالیست های مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است.

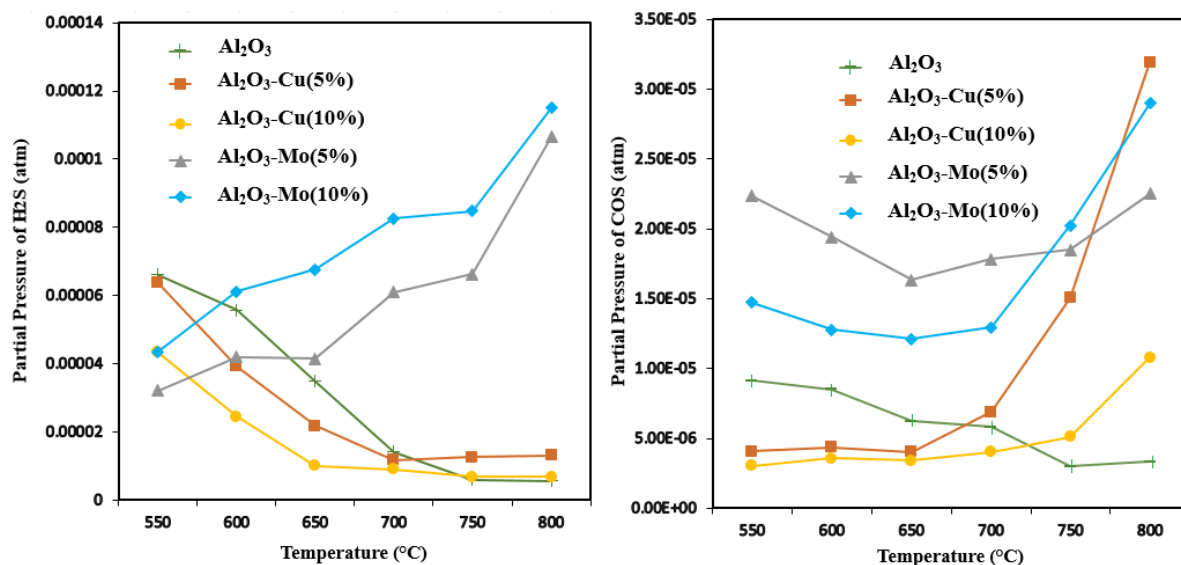


Figure 6- Partial pressures of H<sub>2</sub>S (a) and Partial pressures of COS (b) versus temperature for different catalysts (Feed compositions: 2% SO<sub>2</sub>, 1% CH<sub>4</sub>, 97%Ar; volumetric flow rate: 3000 mL/h)

شکل ۶- نمودار میزان محصولات جانبی H<sub>2</sub>S و COS تولیدشده برای کاتالیست‌های مختلف (ترکیب درصد خوراک: ۲٪ دی اکسید گوگرد، ۱٪ متان، ۹۷٪ آرگون؛ دبی حجمی جریان: ۳۰۰۰ میلی‌لیتر بر ساعت)

نمودار تولید H<sub>2</sub>S نشان می‌دهد کاتالیست‌های آلومینا-مس عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست‌های آلومینا-مولیبدن در تولید این محصول جانبی خطرناک دارند. برای کاتالیست‌های آلومینا-مولیبدن، با افزایش دما، میزان تولید محصول H<sub>2</sub>S جانبی افزایش می‌یابد، که این امر می‌تواند به این دلیل باشد که چون برای این دسته از کاتالیست‌ها میزان تبدیل پایین است، مقدار SO<sub>2</sub> واکنش‌نداده در راکتور زیاد است، به همین دلیل، کاتالیست‌ها ممکن است واکنش (۴) را کاتالیز کرده و محصول جانبی H<sub>2</sub>S تولید کنند. همچنین، متان واکنش‌نداده نیز می‌تواند براساس رابطه (۷) با محصول سولفور تولیدشده واکنش داده و تولید CS<sub>2</sub> کنند و سپس، CS<sub>2</sub> می‌تواند تولید H<sub>2</sub>S و COS کند (واکنش ۸ و ۹). نمودار محصول جانبی COS نیز این امر را تایید می‌کند. همچنین، H<sub>2</sub> تشکیل‌شده در واکنش (۶) و (۷) می‌تواند براساس واکنش زیر گوگرد تولید کند.



ذکر این نکته لازم است، برای همه کاتالیست‌ها، با افزایش دما، میزان COS افزایش می‌یابد، که این امر می‌تواند به دلیل افزایش تولید CS<sub>2</sub> و سپس، تبدیل آن به COS براساس واکنش ۹ نیز شود [۲۳]. مقدار COS برای کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) کمترین مقدار (به جز کاتالیست آلومینا) است، که می‌تواند به سبب کم‌تر بودن متان واکنش‌نداده نسبت به سایر واکنش‌دهنده‌ها و در نتیجه کمتر انجام‌شدن واکنش ۷ باشد. در کل، نمودار محصولات جانبی نشان می‌دهد که کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد. ذکر این نکته لازم است، برای همه کاتالیست‌ها، میزان تولید محصول جانبی بسیار پایین است و انتخاب‌پذیری مناسبی برای محصول مطلوب برای همه کاتالیست‌ها به دست آمد. انتخاب‌پذیری کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، که به میزان تبدیل تقریباً کامل SO<sub>2</sub> می‌رسد، بیش از ۹۹/۵ درصد است.

از لحاظ میزان تبدیل، کاتالیست آلومینا مس (۱۰٪) عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داد. دلیل این امر می‌تواند این باشد که با نشان دادن مس روی آلومینا، نانوذرات اکسید مس روی سطح و درون حفره‌های آلومینا نفوذ می‌کند. با نشستن نانوذرات اکسید مس دانسیته جایگاه‌های اسیدی ضعیف و متوسط کاتالیست نسبت به آلومینا افزایش می‌یابد. همچنین، دانسیته کل جایگاه‌های اسیدی نیز، برای کاتالیست آلومینا-مس، نسبت به کاتالیست آلومینا، افزایش چشم‌گیری می‌یابد. این



اتفاق به این سبب است که ذرات مس جایگزین جایگاه‌های اسید برونستد قوی شده و با توجه به اینکه خود مس جایگاه‌های اسید ضعیف و متوسط تولید می‌کند، دانسیته این جایگاه‌های اسیدی افزایش زیادی پیدا می‌کند. جایگاه‌های اسیدی ضعیف و متوسط برای واکنش احیای دی‌اکسید گوگرد عملکرد بسیار مناسب‌تری داشته و همین امر سبب افزایش عملکرد کاتالیست می‌شود [۲۴].

کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪)، به‌عنوان بهترین کاتالیست، نه‌تنها در میزان تبدیل، بلکه در انتخاب‌پذیری نتایج بسیار مناسبی از خود نشان داد. بسیاری از کاتالیست‌ها، حتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالای آن نیز، به میزان تبدیل مناسب نمی‌رسند [۱۹، ۱۶]. در تحقیقات مشابه، اگرچه برای برخی کاتالیست‌ها میزان تبدیل بالای ۹۹ حاصل شده است، ولی انتخاب‌پذیری برای محصول مطلوب بسیار پایین بوده و میزان انتخاب‌پذیری برای آن‌ها کمتر از ۹۰٪ بوده است. برای مثال، کاتالیست گران‌قیمت اکسید سربوم و ترکیب فلزات روی اکسید سربوم چنین نتایجی داشته‌اند [۲۰-۲۲]. نتایج برای کاتالیست‌های فلزی روی پایه کربن فعال نشان‌دهنده میزان انتخاب‌پذیری بسیار پایین برای آن بوده، به‌نحوی که در دمای بالا انتخاب‌پذیری به زیر ۵۰ درصد می‌رسد [۱۸]. میزان تبدیل بالا به‌همراه انتخاب‌پذیری بسیار مناسب برای کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) امتیاز ویژه این کاتالیست در مقایسه با سایر کاتالیست‌های بررسی شده بوده و همین موضوع می‌تواند این کاتالیست را به‌عنوان گزینه مناسب برای استفاده در صنعت مطرح کند.

### بررسی تاثیر نسبت واکنش‌دهنده

برای بررسی تاثیر نسبت واکنش‌دهنده‌ها روی فرایند حذف دی‌اکسید گوگرد، واکنش در نسبت‌های مختلف  $SO_2/CH_4$  برای کاتالیست‌های بهینه مس و مولیبدن انجام شده و نمودار آن در شکل ۷ آورده شده است. همچنین، نمودار تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تولید محصولات جانبی  $H_2S$  و  $COS$  در شکل ۸ نشان داده شده است.

براساس واکنش اصلی (واکنش ۲) نسبت استوکیومتری  $SO_2/CH_4$  برابر ۲ است. هنگامی که مقدار  $SO_2/CH_4$  بیش از مقدار استوکیومتری، یعنی در مقدار ۳ است (یعنی مقدار  $SO_2$  اضافی)، کاهش شدید میزان تبدیل برای هر دو کاتالیست مشاهده شد، به‌نحوی که برای کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) میزان تبدیل از ۹۹/۵ به مقدار ۷۲ درصد و برای کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) از مقدار ۸۶ به ۶۳ درصد می‌رسد. این امر به این دلیل است که میزان متان از مقدار لازم برای کاهش دی‌اکسید گوگرد کمتر است. به‌همین دلیل، کاهش شدید میزان تبدیل مشاهده می‌شود.

در مقادیر  $SO_2/CH_4$  کمتر از مقدار استوکیومتری (یعنی مقدار متان اضافی)، برای کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪)، با توجه به اینکه در شرایط استوکیومتری واکنش تبدیل دی‌اکسید گوگرد برای آن کامل است، با افزایش متان، تغییر خاصی مشاهده نمی‌شود. ولی، میزان تبدیل برای کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) مقداری افزایش می‌یابد، که با توجه به وجود متان اضافی، واکنش بیشتر آن با دی‌اکسید گوگرد منطقی به‌نظر می‌رسد. نمودار محصولات جانبی نشان می‌دهد، در شرایط متان بیش از مقدار استوکیومتری، محصولات جانبی  $H_2S$  و  $COS$  برای هر دو کاتالیست به‌شدت افزایش می‌یابد. در این شرایط، احتمالاً فرایند مقداری به‌سمت واکنش (۴) تمایل پیدا می‌کند (در واکنش (۴) نسبت  $SO_2/CH_4$  برابر ۰/۵ است). این امر سبب افزایش تولید  $H_2S$  می‌شود. همچنین، وجود متان اضافی می‌تواند سبب افزایش واکنش ۷ و در نتیجه تولید  $CS_2$  شود و سپس،  $CS_2$  تولید شده براساس واکنش (۸) و (۹) سبب افزایش محصولات جانبی نامناسب  $H_2S$  و  $COS$  شود. در کل، بهترین عملکرد برای کاتالیست‌ها، هم از نظر میزان تبدیل و هم انتخاب‌پذیری برای واکنش مطلوب، در نسبت خوراک  $SO_2/CH_4$  برابر استوکیومتری یعنی مقدار ۲ حاصل شد. در مقادیر  $SO_2/CH_4$  بیش از نسبت استوکیومتری ( $SO_2$  اضافی) میزان تبدیل به‌شدت کم می‌شود و در مقادیر  $SO_2/CH_4$  کمتر از نسبت استوکیومتری مقدار محصولات جانبی، در اثر انجام واکنش‌های جانبی نامناسب، به‌شدت افزایش می‌یابد.

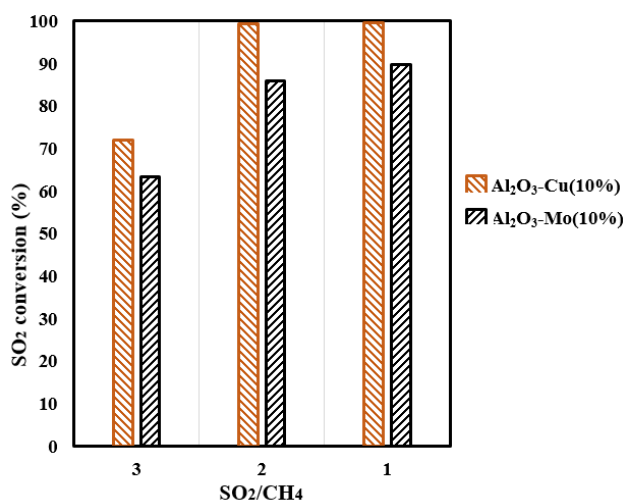


Figure 7- Effects of feed gas composition on SO<sub>2</sub> conversion for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu (10%) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo(10%) (volumetric flow rate: 3000 mL/h; temperature: 750 °C).

شکل ۷- نمودار تاثیر نسبت خوراک برای کاتالیست‌های بهینه مس و بهینه مولیبدن (دبی حجمی جریان: ۳۰۰۰ میلی لیتر بر ساعت، دما: ۷۵۰ درجه سانتی گراد)

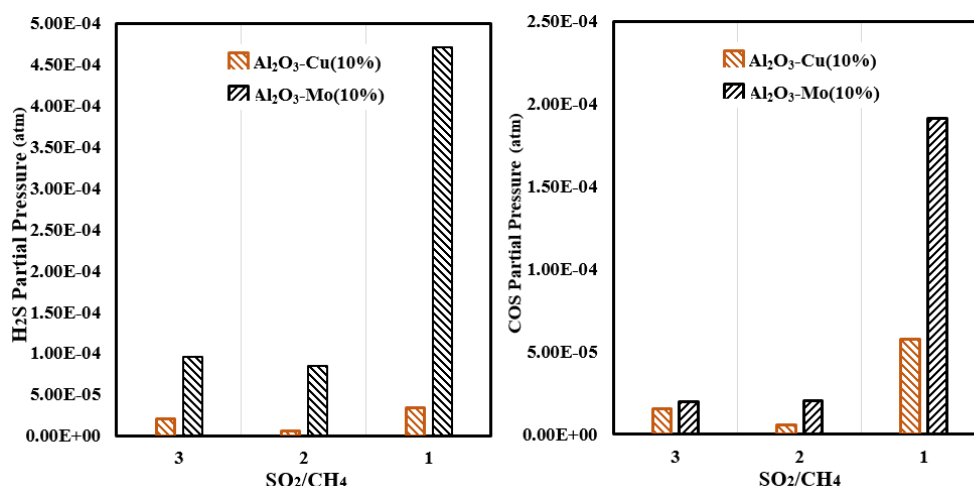


Figure 8- Effects of feed gas composition on H<sub>2</sub>S, COS production for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu (10%) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo(10%) (volumetric flow rate: 3000 mL/h; temperature: 750 °C)

شکل ۸- نمودار تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تولید محصولات جانبی H<sub>2</sub>S و COS برای کاتالیست‌های بهینه مس و بهینه مولیبدن (دبی حجمی جریان: ۳۰۰۰ میلی لیتر بر ساعت، دما: ۷۵۰ درجه سانتی گراد)

### بررسی طول عمر کاتالیست

با توجه به اینکه کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) و آلومینا-مس (۱۰٪) بهترین عملکرد را برای کاتالیست‌های مس و مولیبدن داشتند، پایداری و طول عمر این کاتالیست‌ها در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۵ ساعت بررسی شد. نتایج مربوط به تغییرات میزان تبدیل و تغییرات میزان محصول جانبی H<sub>2</sub>S در آزمایش طول عمر کاتالیست در شکل ۹ و ۱۰ آورده شده است. همان‌طور که شکل ۹ نشان می‌دهد، هر دو کاتالیست پایداری خوبی در آزمون طول عمر نشان دادند. عملکرد کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) کاملاً مناسب بوده و در طول زمان ۵ ساعت میزان تبدیل دی‌اکسید گوگرد برای آن تقریباً کامل باقی می‌ماند. برای کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) عملکرد کاتالیست با گذشت زمان بسیار مناسب‌تر است، به نحوی که میزان تبدیل دی‌اکسید گوگرد برای آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و به مقدار حدود ۸۹/۵ درصد می‌رسد.

از لحاظ تولید محصول جانبی نامناسب  $H_2S$  نیز، دو کاتالیست در آزمون طول عمر عملکرد بسیار مناسبی نشان دادند، به نحوی که برای هر دو کاتالیست میزان  $H_2S$  کاهش می‌یابد. کاهش میزان تولید  $H_2S$  برای کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) بسیار بیشتر است. دلیل این اتفاق، افزایش میزان تبدیل برای آن است، که با مصرف بیشتر دی‌اکسید گوگرد و متان در واکنش اصلی، این مواد در واکنش‌های جانبی کمتر شرکت کرده و انتخاب‌پذیری برای محصول مطلوب بیشتر می‌شود. افزایش میزان تبدیل برای کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) به سبب سولفیده شدن اکسید مولیبدن روی کاتالیست است و احتمالاً سولفید مولیبدن برای این واکنش عملکرد مناسب‌تری نسبت به اکسید مولیبدن دارد.

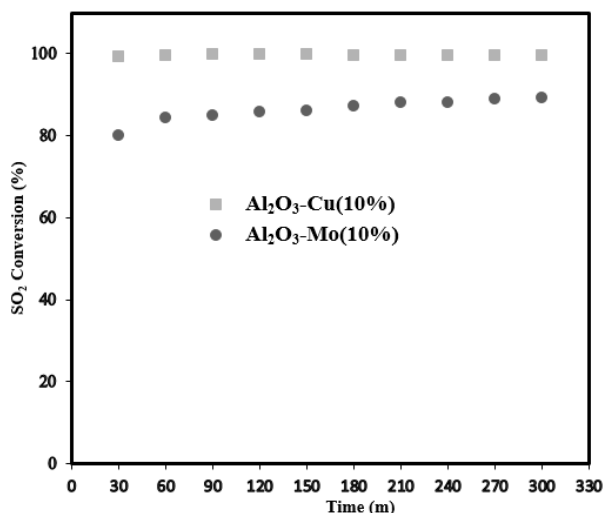


Figure 9- Effect of reaction time on  $SO_2$  conversion over  $Al_2O_3$ -Cu(10%) and  $Al_2O_3$ -Mo(10%)

(Feed compositions: 2%  $SO_2$ , 1%  $CH_4$ , 97%Ar; volumetric flow rate: 3000 mL/h; temperature= 750 °C)

شکل ۹- نمودار تغییرات میزان تبدیل برای کاتالیست‌های بهینه مس و بهینه مولیبدن در آزمایش طول عمر (ترکیب درصد خوراک: ۲٪ دی اکسید گوگرد، ۱٪ متان، ۹۷٪ آرگون؛ دبی حجمی جریان: ۳۰۰۰ میلی لیتر بر ساعت؛ دما: ۷۵۰ درجه سانتی گراد)

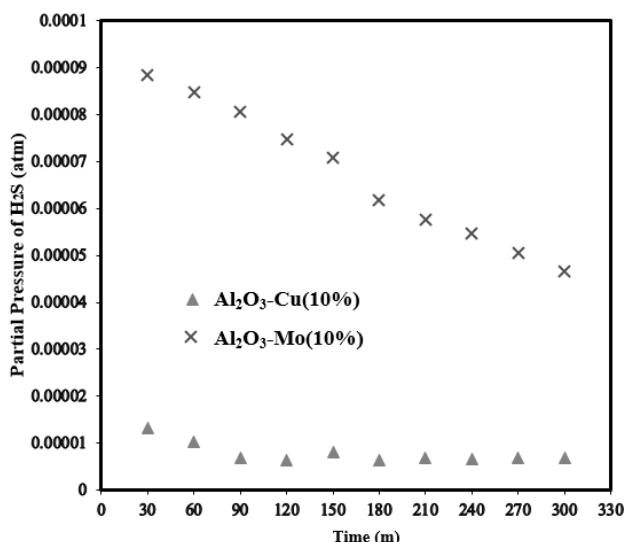


Figure 10- Effect of reaction time on COS and  $H_2S$  production over  $Al_2O_3$ -Cu(10%) and  $Al_2O_3$ -Mo(10%)

(Feed compositions: 2%  $SO_2$ , 1%  $CH_4$ , 97%Ar; volumetric flow rate: 3000 mL/h; temperature= 750 °C)

شکل ۱۰- نمودار تغییرات میزان تولید  $H_2S$  برای کاتالیست‌های بهینه در آزمایش طول عمر (ترکیب درصد خوراک: ۲٪ دی اکسید گوگرد، ۱٪ متان، ۹۷٪ آرگون؛ دبی حجمی جریان: ۳۰۰۰ میلی لیتر بر ساعت؛ دما: ۷۵۰ درجه سانتی گراد)

در کل، هر دو کاتالیست آلومینا-مولیبدن (۱۰٪) و آلومینا-مس (۱۰٪) عملکرد مناسبی در آزمایش طول عمر برای زمان ۵ ساعت نشان دادند. نه تنها هیچ‌گونه کاهش میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری برای آن‌ها مشاهده نشد، بلکه عملکرد کاتالیست‌ها از لحاظ میزان تبدیل و انتخاب‌پذیری برای واکنش مطلوب افزایش نیز یافت. تولید کک در فرایند می‌تواند توسط واکنش تجزیه متان اتفاق افتد (واکنش ۶). این کک یکی از عوامل مهم برای غیرفعال‌شدن کاتالیست است. ولی، نکته مثبت در این فرایند تولید بخار آب به‌عنوان یکی از محصولات اصلی فرایند است، زیرا بخار آب می‌تواند به‌عنوان یک عامل بسیار مناسب کک‌های تولیدشده را براساس واکنش (۱۲) مصرف کند.



در نتیجه، مصرف کک به‌وسیله بخار آب تولیدشده در واکنش می‌تواند از غیرفعال‌شدن کاتالیست توسط کک جلوگیری کند. در کل، کاتالیست‌ها پایداری خوبی در تبدیل دی‌اکسید گوگرد به محصول مطلوب گوگرد از خود نشان دادند و از بین این سری از کاتالیست‌ها، کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست مناسب، برای استفاده صنعتی برای حذف آلایندگی دی‌اکسید گوگرد از صنایع مختلف، در روشی کاملاً سازگار با محیط‌زیست استفاده شود.

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق، واکنش دی‌اکسید گوگرد با متان برای تبدیل این آلایندگی به محصول گوگرد روی کاتالیست‌های آلومینا، آلومینا-مس و آلومینا مولیبدن بررسی و مقایسه شد. برای ساخت کاتالیست‌های ارتقایافته مس و مولیبدن روی آلومینا از روش اشباع‌سازی مرطوب استفاده شد. عملکرد کاتالیست‌ها در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در راکتور بستر ثابت مطالعه شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد واکنش به‌شدت وابسته به دماست. کاتالیست‌های ارتقایافته با مس و مولیبدن نسبت به کاتالیست آلومینای خالص عملکرد بسیار مناسب‌تری نشان دادند. در بین همه کاتالیست‌ها، کاتالیست آلومینا-مس (۱۰٪) بهترین عملکرد را نشان داد و این کاتالیست در دمای ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌میزان تبدیل تقریباً کامل و انتخاب‌پذیری بیش از ۹۹/۵ درصد رسید. بررسی تاثیر نسبت خوراک ورودی (SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) نشان داد کاتالیست‌ها در نسبت خوراک استوکیومتری بهترین عملکرد را دارند و اگر مقدار SO<sub>2</sub> اضافی باشد میزان تبدیل شدیداً کاهش پیدا می‌کند و اگر مقدار متان اضافی باشد میزان تولید محصولات جانبی نامناسب COS و H<sub>2</sub>S افزایش می‌یابد. همچنین، بررسی پایداری کاتالیست در آزمون طول عمر نشان داد در بازه زمانی ۵ ساعت، نه‌تنها عملکرد کاتالیست ضعیف نمی‌شود، بلکه گذشت زمان تاثیر مثبت روی عملکرد کاتالیست در این بازه زمانی دارد.

## منابع

1. D. Davis and D. Kemp, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, New York, Wiley, 1991.
2. H. M. Lee and J. D. Han, "Catalytic reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide over nickel and lanthanum-nickel supported on alumina," *Industrial & engineering chemistry research*, 41, 2002, pp. 2623-2629.
3. G. B. Han, N. K. Park, S. H. Yoon, and T. J. Lee, "Investigation of catalytic reduction of sulfur dioxide with carbon monoxide over zirconium dioxide catalyst for selective sulfur recovery," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 2008, pp. 1427-1434.
4. C. L. Chen, C. H. Wang, and H. S. Weng, "Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur," *Chemosphere*, 56, 2004, pp. 425-431.
5. G. B. Han, N. K. Park, S. H. Yoon, T. J. Lee, and G. Y. Han, "Direct Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur with Hydrogen over Sn-Zr-Based Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 2008, pp. 4658-4664.
6. E. Humeres, R. F. Moreira, and B. P. Maria da Gloria, "Reduction of SO<sub>2</sub> on different carbons," *Carbon*, 4, 2002, pp. 751-760.
7. Y. Jin, Q. Yu, and S. G. Chang, "Reduction of sulfur dioxide by syngas to elemental sulfur over iron-based mixed oxide supported catalyst," *Environmental progress*, 16, pp. 1-8, 1997
8. J. J. Helstrom and G. A. Atwood, "The Kinetics of the Reaction of Sulfur Dioxide with Methane over a Bauxite Catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17, 1978, pp. 114-117.

9. A. Bobrin, V. Anikeev, A. Yermakova, and V. Kirillov, "High-temperature reduction of SO<sub>2</sub> by methane at various CH<sub>4</sub>/SO<sub>2</sub> ratios," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 40, pp. 363-367, 1989.
10. J. Sarlis and D. Berk, "Reduction of sulfur dioxide with methane over activated alumina," *Industrial & engineering chemistry research*, 27, 1988, pp. 1951-1954.
11. A. Bobrin, V. Anikeev, A. Yermakova, V. Zheivot, and V. Kirillov, "Kinetic studies of high-temperature reduction of sulfur dioxide by methane," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 40, 1989, pp. 357-362.
12. D. J. Mulligan and D. Berk, "Reduction of sulfur dioxide over alumina-supported molybdenum sulfide catalysts," *Industrial & engineering chemistry research*, 31, 1992, pp. 119-125.
13. D. J. Mulligan, K. Tam, and D. Berk, "A study of supported molybdenum catalysts for the reduction of SO<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub>: Effect of sulphidation method," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 1995, pp. 351-356.
14. T. S. Wiltowski, K. Sangster, and W. S. O'Brien, "Catalytic reduction of SO<sub>2</sub> with methane over molybdenum catalyst," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 67, 1996, pp. 204-212.
15. J. Sarlis and D. Berk, "Reduction of sulphur dioxide by methane over transition metal oxide catalysts," *Chemical Engineering Communications*, 140, 1995, pp. 73-85.
16. X. Zhang, D. O. Hayward, C. Lee, and D. M. P. Mingos, "Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS<sub>2</sub> catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 33, 2001, pp. 137-148.
17. D. J. Mulligan and D. Berk, "Reduction of sulfur dioxide with methane over selected transition metal sulfides," *Industrial & engineering chemistry research*, 28, 1989, pp. 926-931.
18. N. Shikina, S. Khairulin, S. Yashnik, T. Teryaeva, and Z. Ismagilov, "Direct Catalytic Reduction of SO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> over Fe-Mn Catalysts Prepared by Granulation of Ferromanganese Nodules," *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 17, 2015, pp. 129-136.
19. J. J. Yu, Q. Yu, Y. Jin, and S. G. Chang, "Reduction of sulfur dioxide by methane to elemental sulfur over supported cobalt catalysts," *Industrial & engineering chemistry research*, 36, 1997, pp. 2128-2133.
20. T. Zhu, A. Dreher, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Direct reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, 21, 1999, pp. 103-120.
21. T. Zhu, L. Kundakovic, A. Dreher, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Redox chemistry over CeO<sub>2</sub>-based catalysts: SO<sub>2</sub> reduction by CO or CH<sub>4</sub>," *Catalysis Today*, 50, 1999, pp. 381-397.
22. M. Flytzani-Stephanopoulos, T. Zhu, and Y. Li, "Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO<sub>2</sub>-laden gas streams," *Catalysis Today*, 62, 2000, pp. 145-158.
23. S. Mousavi, H. A. Ebrahim, and M. Edrissi, "Preparation of High Surface Area Ce/La/Cu and Ce/La/Ni Ternary Metal Oxides as Catalysts for the SO<sub>2</sub> Reduction by CH<sub>4</sub>," *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44, 2014, pp. 881-890.
24. S. E. Mousavi, H. Pahlavanzadeh, M. Khani, H. A. Ebrahim, and A. Mozaffari, "Selective catalytic reduction of SO<sub>2</sub> with methane for recovery of elemental sulfur over nickel-alumina catalysts," *Reaction Kinetics*, 124, 2018, pp. 669-682.
25. S. R. Yenumala, S. K. Maity and D. Shee, "Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120, 2017, pp. 109-128.
26. H. A. Ebrahim and E. Jamshidi, "Synthesis gas production by zinc oxide reaction with methane: elimination of greenhouse gas emission from a metallurgical plant," *Energy conversion and management*, 45, 2004, pp. 345-363.

## English Abstract

# Removal of sulfur dioxide pollutant from combustion gases through catalytic reaction and conversion to sulfur

Seyyed Ebrahim Mousavi<sup>1</sup>, Hassan Pahlavanzadeh<sup>2\*</sup>, Masoud Khani<sup>3</sup>, Habib Ale Ebrahim<sup>4</sup> and Abbas Mozaffari<sup>5</sup>

1- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, se.mousavi@modares.ac.ir

2- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, pahlavzh@modares.ac.i

3- Faculty of Chemical Engineering, Petrochemical center of Excellency, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran, m.khani.kroudi@gmail.com

4- Faculty of Chemical Engineering, Petrochemical center of Excellency, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran, alebrm@aut.ac.ir

5- Research and Development Unit, Sarcheshmah Copper Complex, Kerman, Iran, mozaffari\_a@nicico.com

\*Correspondent author

(Received: 2018.04.16, Received in revised form: 2018.06.16, Accepted: 2018.06.18)

In this work, new method for removal of sulfur dioxide from combustion gases was studied.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  were examined as the catalysts for reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur with methane and their performances were compared in terms of  $\text{SO}_2$  conversion and selectivity. The effects of temperature,  $\text{SO}_2/\text{CH}_4$  molar ratio, and reaction time on  $\text{SO}_2$  reduction were studied. The operating temperature range was 550–800 °C and it was observed that the reaction is strongly temperature dependent. Performance of the catalyst extremely enhanced when molybdenum and copper were added as promoters, and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu (10%) catalyst showed the best performance between of all the catalysts in terms of  $\text{SO}_2$  conversion and selectivity. For the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Co(10%) as the best catalyst, the conversion of 99.5% and selectivity more than 99.5% were achieved at 750 °C. Effect of molar feed ratio of  $\text{SO}_2/\text{CH}_4= 3-1$  was studied and stoichiometric feed ratio showed the best performance. Also, investigation of reaction time for catalysts showed a good long-term stability for  $\text{SO}_2$  reduction with methane in 5 hours.

**Keywords:**  $\text{SO}_2$  removal from combustion gases, Catalytic reduction of  $\text{SO}_2$ , Alumina-copper, Alumina-molybdenum, Metal nanoparticles on alumina